

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

PATENTSCHRIFT

DD 287 251 A5

5(51) C 07 C 31/22

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 07 C / 331 958 6

(22) 21.08.89

(44) 21.02.91

(71) siehe (73)
(72) Reinicke, Uwe, Dipl.-Ing.; Kisan, Werner, Dr. Dipl.-Chem.; Rösner, Viola, Dipl.-Chem.; Liebscher, Gert, Dipl.-Chem.; Abel, Iris; Steinbrecher, Martin, Dr. Dipl.-Chem.; Daute, Ralf, Dr. Dipl.-Chem.; Trautmann, Peter, Dr. Dipl.-Chem.; Heßler, Mario, Dipl.-Ing., DE
(73) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, O - 4220 Leuna 3, DE
(54) Verfahren zur Gewinnung von Trimethylolpropan

(55) Trimethylolpropan; Nebenprodukte der Trimethylolpropan-Herstellung; Formale vom Trimethylolpropan; lineares Bis-trimethylolpropan-formal; cyclisches Trimethylolpropan-formal; Säurespaltung; thermische Behandlung; Spaltprodukte; Aufarbeitung; Verfahren; Destillation
(57) Es wird ein Verfahren zur Gewinnung von Trimethylolpropan aus einer Fraktion von schwerer als Roh-Tri-methylolpropan oder bei anderen Reinigungsverfahren anfällt, und die nicht ohne zusätzliche Behandlung ökonomisch verwertbar ist, beschrieben. Durch Vermischen der genannten Fraktion mit konzentrierten Säuren in Verbindung mit einer thermischen Behandlung werden das in dieser Fraktion enthaltene lineare Bis-trimethylolpropan-formal sowie gegebenenfalls andere schwerer als Trimethylolpropan flüchtige Formale gespalten, und nach Aufarbeitung der behandelten Fraktion wird Trimethylolpropan gewonnen. Die Ausbeute an Trimethylolpropan des Verfahrens zur Herstellung von Trimethylolpropan aus n-Butyraldehyd und Formaldehyd kann durch das erfindungsgemäße Verfahren um 2 bis 10% gesteigert werden.

ISSN 0433-0461

5 Seiten

BEST AVAILABLE COPY

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Gewinnung von Trimethylolpropan aus schwerer als Trimethylolpropan flüchtigen Nebenprodukten der Trimethylolpropan-Herstellung durch Säurespaltung, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte Fraktion nach Zumischen von 0,01 bis 0,1 kg/kg einer starken oder mittelstarken Säure einer thermischen Behandlung bei einer Temperatur von 353 bis 453 K und einer Verweilzeit von 0,1 bis 10 h unterzogen wird, und nach Aufarbeitung der behandelten Fraktion Trimethylolpropan gewonnen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Trimethylolpropan in der zu behandelnden Fraktion 0 bis 0,5 kg/kg, und der Gehalt an Alkali- beziehungsweise Erdalkaliverbindungen 0 bis 0,05 kg/kg beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß 0,02 bis 0,05 kg/kg Säure zugemischt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die zu behandelnde Fraktion, der eine starke Säure zugemischt wird, bei einer Temperatur von 353 bis 403 K und einer Verweilzeit von 0,1 bis 2 h thermisch behandelt wird, und die Fraktion, der eine mittelstarke Säure zugemischt wird, der thermischen Behandlung bei einer Temperatur von 383 bis 453 K und einer Verweilzeit von 1 bis 10 h unterzogen wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Wasser in der Fraktion nach der Säurezugabe 0 bis 0,05 kg/kg beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das nach der thermischen Behandlung erhaltene saure Reaktionsgemisch neutralisiert wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Neutralisation des sauren Reaktionsgemisches das enthaltene cyclische Trimethylolpropan-formal abgetrennt wird und in an sich bekannter Weise zu Trimethylolpropan umgewandelt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Trimethylolpropan durch Reaktion von n-Butyraldehyd und Formaldehyd unter alkalischen Bedingungen sowie zur Aufarbeitung des entstehenden Reaktionsgemisches, wobei durch eine besondere Behandlung von bei der Herstellung von Trimethylolpropan anfallenden schwerer als Trimethylolpropan flüchtigen Nebenprodukten zusätzlich Trimethylolpropan gewonnen wird, und die Trimethylolpropan-Ausbeute des Gesamtverfahrens gesteigert werden kann.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Trimethylolpropan wird üblicherweise durch Reaktion von Formaldehyd und n-Butyraldehyd in wässriger Lösung in Gegenwart alkalischer Kondensationsmittel hergestellt. Es stellt ein wertvolles Zwischenprodukt bei der Herstellung von Lackharzen, Polyestern, Polyurethanen, Weichmachern, synthetischen Schmiermitteln und anderen Stoffen dar. Die Ausbeute an Trimethylolpropan beträgt in der Regel 70 bis 80%. Das nach der Synthese erhaltene Reaktionsgemisch besteht im wesentlichen aus Trimethylolpropan, nicht umgesetztem Formaldehyd, überschüssigem alkalischem Kondensationsmittel, organischen Nebenprodukten, dem Formiat des eingesetzten alkalischen Kondensationsmittels und Wasser. Das Synthesegemisch wird üblicherweise weiter aufgearbeitet, indem das alkalische Kondensationsmittel neutralisiert, der überschüssige Formaldehyd zurückgewonnen, sowie nachfolgend das Trimethylolpropan vom Formiat des alkalischen Kondensationsmittels und vom Wasser abgetrennt wird. Das auf diese Weise erhaltenen Roh-Trimethylolpropan enthält neben gelösten und suspendierten anorganischen Restverunreinigungen, wie unter anderem dem Formiat und anderen Verbindungen des alkalischen Kondensationsmittels, vor allem die bei der Synthese und Aufarbeitung entstehenden organischen Nebenprodukte, wie Acetale und Ester, andere Polyalkohole sowie eine Reihe weiterer schwerflüchtiger höhermolekularer Verbindungen. Diese Nebenprodukte werden üblicherweise durch Vakuumdestillation vom Hauptprodukt getrennt. Es fallen eine schwerer und eine leichter als Trimethylolpropan flüchtige Nebenproduktfraktion an. Die schwerer als Trimethylolpropan flüchtige Nebenproduktfraktion enthält in identifizierbaren Komponenten das lineare Bis-trimethylolpropan-formal, andere Trimethylolpropan-formale mit mindestens zwei gebundenen Trimethylolpropan-Resten sowie den Ether Di-trimethylolpropan und seine Formale. Hauptbestandteile der leichter als Trimethylolpropan flüchtigen Nebenproduktfraktion sind Dimethylolpropan und dessen Acetale und Formate, Trimethylolpropan-formate sowie leichter als Trimethylolpropan flüchtige Trimethylolpropan-acetale, wie unter anderem Trimethylolpropan-ethylacrolein-acetal, Trimethylolpropan-butyraldehyd-acetal, Trimethylolpropan-methanol-formal sowie cyclisches Trimethylolpropan-formal. Der Anteil an anfallenden Nebenprodukten beträgt ca. 0,2 bis 0,5 kg pro kg erzeugtes gereinigtes Trimethylolpropan. In der Praxis erweist es sich vor allem als sehr schwierig, die hochviskose Fraktion der schwerer als Trimethylolpropan flüchtigen Nebenprodukte, die destillativ ohne Vorbehandlung kaum weiter aufarbeitbar ist, einer Verwertung zugänglich zu machen, so daß diese häufig verworfen beziehungsweise nur kalorisch genutzt wird. Andererseits stellen jedoch einige der im Rückstand enthaltenen Komponenten wertvolle Inhaltsstoffe dar. Zu nennen sind vor allem das lineare Bis-trimethylolpropan-formal mit einem Gehalt von üblicherweise 0,2 bis 0,4 kg/kg, andere schwerflüchtige Formale sowie der Ether Di-trimethylolpropan. Da die

Fraktion der schwerer als Trimethylolpropan flüchtigen Nebenprodukte gewöhnlich thermisch instabil ist und bei der Vakuumdestillation nicht unbegrenzt thermisch belastet werden darf, muß gegebenenfalls auch mit einem Restanteil an Trimethylolpropan von 0,1 bis 0,3kg/kg gerechnet werden. Es wurden einige Vorschläge zur Gewinnung des Ethers Di-Trimethylolpropan, der als wertvoller Zuschlagstoff zur Stabilisierung von Alkydharzen, Polyester, Polyurethanen und anderen Polymeren Verwendung findet, unterbreitet. Interessant ist ein Vorschlag, aus einer schwerer als Trimethylolpropan flüchtigen Nebenproduktfraktion, die einen hohen Anteil an Di-trimethylolpropan sowie an Formalen des Di-trimethylolpropan aufweist, den Ether Di-trimethylolpropan zu gewinnen (DE-AS 2058518, AS 2058519). Die enthaltenen Formale werden mit Methanol in Anwesenheit von Säure umacetalisiert. Dieses Verfahren ist jedoch technologisch und energetisch sehr aufwendig.

Weiterhin ist bekannt, daß aus einer schwerer als Trimethylolpropan flüchtigen Nebenproduktfraktion durch Umacetalisieren von Trimethylolpropan-formalen mit Methanol in Anwesenheit von sauren Kationenaustauscherharzen Trimethylolpropan gewonnen werden kann (DD-PS 142 184). Auch dieses Verfahren ist technologisch sehr aufwendig und weist entscheidende Nachteile auf. Die bei relativ hohen Temperaturen anfallende schwerflüchtige Nebenproduktfraktion muß erst gekühlt werden und wird dann mit Methanol und Wasser gemischt. Da die Viskosität der zu behandelnden Fraktion sehr hoch ist, ist das Mischungsverhalten schlecht. Nach dem Auflösen müssen ungelöste Feststoffe abgetrennt werden, um ein Verschmutzen des Kationenaustauschers zu vermeiden. Die Kationenaustauscherbehandlung und die destillative Abtrennung der entstandenen leichtflüchtigen Bestandteile erfolgen häufig, zum Beispiel 15- bis 20fach im Wechsel. Um entsprechende Ausbeuten und vertretbare Verweilzeiten zu realisieren, ist die Anwendung von Drücken von größer als 0,1 MPa erforderlich. Das Kationenaustauscherharz muß in entsprechenden Abständen regeneriert werden, das heißt, es müssen umschaltbare Harzsäulen installiert werden.

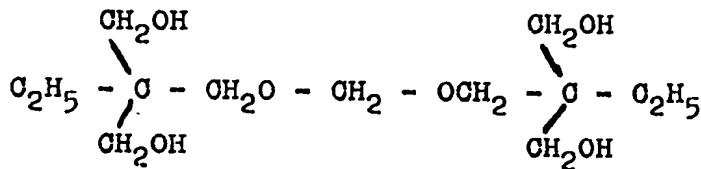
Es ist außerdem bekannt, eine schwerer als Trimethylolpropan flüchtige Nebenproduktfraktion beziehungsweise eine schwerer und leichter als Trimethylolpropan flüchtige Nebenproduktfraktion im Gemisch thermisch zu spalten und aus den Spaltprodukten alpha-Ethylacrolein zu gewinnen (DD-PS 77 201). Der Wert von alpha-Ethylacrolein ist jedoch geringer als der von Trimethylolpropan. Es kann nur ein Teil des Einsatzproduktes gespalten werden. Außer alpha-Ethylacrolein entstehen noch andere, wertlose Spaltprodukte, und die Reinigung von alpha-Ethylacrolein ist relativ aufwendig. Der gegebenenfalls in der Fraktion enthaltene Restanteil an hochwertigem Trimethylolpropan wird ebenfalls mit gespalten.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, aus der Fraktion der schwerer als Trimethylolpropan flüchtigen Nebenprodukte der Trimethylolpropan-Herstellung, die bei der Vakuumdestillation von Roh-Trimethylolpropan oder bei anderen Reinigungsverfahren anfällt, und die nicht ohne zusätzliche Behandlung ökonomisch verwertbar ist, auf relativ einfache und ökonomische Weise einen zusätzlichen Anteil an Trimethylolpropan zu gewinnen, so daß die Gesamtausbeute des Verfahrens zur Herstellung von Trimethylolpropan aus n-Butyraldehyd und Formaldehyd erhöht werden kann.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Gewinnung von Trimethylolpropan aus der bei der Trimethylolpropan-Herstellung anfallenden schwerer als Trimethylolpropan flüchtigen Nebenproduktfraktion zu entwickeln, um die Gesamtausbeute an Trimethylolpropan, die üblicherweise 70 bis 80% beträgt, zu steigern. Das Verfahren soll technologisch unkompliziert sein und sich durch eine gute Ökonomie auszeichnen. Die zu behandelnde Fraktion von schwerer als Trimethylolpropan flüchtigen Nebenprodukten fällt üblicherweise bei der Vakuumdestillation von Roh-Trimethylolpropan an. Es kann jedoch auch ein anderes Trennverfahren zur Gewinnung der genannten Fraktion angewandt werden, zum Beispiel eine Extraktion oder eine partielle Kristallisation. Gegebenenfalls kommen auch Fraktionen zum Einsatz, bei denen die für die Gewinnung von Trimethylolpropan nutzbaren schweren als Trimethylolpropan flüchtigen Formale, vor allem das lineare Bis-trimethylolpropan-formal, in aufkonzentrierter Form vorliegen. Die Hauptkomponente, das lineare Bis-trimethylolpropan-formal, besitzt folgende Struktur:



Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Gewinnung von Trimethylolpropan aus schwerer als Trimethylolpropan flüchtigen Nebenprodukten der Trimethylolpropan-Herstellung durch Säurespaltung erfundungsgemäß dadurch gelöst, daß die genannte Fraktion nach Zumischen von 0,01 bis 0,1kg/kg einer starken oder mittelstarken Säure einer thermischen Behandlung bei einer Temperatur von 353 bis 453K und einer Verweilzeit von 0,1 bis 10h unterzogen wird, wobei durch Einwirkung der Säure das in der genannten Fraktion enthaltene lineare Bis-trimethylolpropan-formal und gegebenenfalls andere schwerer als Trimethylolpropan flüchtige Acetale gespalten werden und nach Aufarbeitung der behandelnden Fraktion Trimethylolpropan gewonnen wird. Der Gehalt an Trimethylolpropan in der zu behandelnden Fraktion soll vorteilhafterweise 0,5kg/kg nicht überschreiten, um den Ausbeuteverlust an Trimethylolpropan sowie die Menge an zuzusetzender Säure gering zu halten. Weiterhin soll der Gehalt an Alkali- beziehungsweise Erdalkaliverbindungen gering sein, da ein Teil der zugemischten Säure durch diese Verbindungen gebunden wird. Ein Maximalwert von 0,05kg/kg sollte nicht überschritten werden.

Die zuzumischende Säuremenge beträgt vorteilhafterweise 0,02 bis 0,05 kg/kg bei einem Gehalt an Alkali-beziehungsweise Erdalkaliverbindungen von 0,005 bis 0,02 kg/kg. Eine Unterschreitung des unteren Wertes führt zu einer geringeren Ausbeute und eine zu hohe Säurekonzentration bedingt den Einsatz einer unökonomisch hohen Säuremenge. Es sind starke Säuren, wie zum Beispiel konzentrierte Schwefelsäure, und mittelstarke Säuren, wie zum Beispiel konzentrierte Phosphorsäure, einsetzbar. Auch können saure Substanzen, wie zum Beispiel saure Kationenaustauscherharze, zugemischt werden, soweit sie thermisch beständig sind. Deren Menge und Acidität muß in diesem Fall so hoch sein, daß die Säurestärke der obengenannten löslichen Säuren eingestellt wird. Nach Vermischen der zu behandelnden Fraktion mit der Säure konnte bei der Verwendung von starken Säuren ein pH-Wert von kleiner als 1 bis 4, und bei der Verwendung von mittelstarken Säuren ein pH-Wert von 2 bis 6 vermessen werden, wobei mit Wasser angefeuchtetes Unitest-Papier zur pH-Wert-Messung verwendet wurde.

Die thermische Behandlung erfolgt beim Einsatz einer starken Säure vorteilhaft bei einer Temperatur von 353 bis 403 K und einer Verweilzeit von 0,1 bis 2 h, und beim Einsatz einer mittelstarken Säure bei einer Temperatur von 383 bis 453 K und einer Verweilzeit von 1 bis 10 h. Der Gehalt an Wasser in der Fraktion nach Säurezugabe sollte möglichst gering sein. 0,05 kg/kg sollten nicht überschritten werden, um den angestrebten Umsatz zu erzielen.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches kann durch Destillation oder mit Hilfe anderer Trennverfahren erfolgen. Bei der destillativen Aufarbeitung ist zu beachten, daß die behandelte Fraktion auf Grund ihres relativ hohen Gehaltes an starker beziehungsweise mittelstarker Säure thermisch instabil ist. Bei höheren Temperaturen werden unter anderem die OH-Gruppen der Polyole unter Bildung von Wasser angegriffen. Deshalb ist das saure Reaktionsgemisch vorteilhafterweise zu neutralisieren, um die zugemischte lösliche Säure vor der Aufarbeitung zu binden. Beim Einsatz eines stark sauren Kationenaustauscherharzes ist dies nicht notwendig, da dieser vom Reaktionsgemisch problemlos getrennt werden kann.

Bei der destillativen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches fallen als Wertprodukte Trimethylopropan sowie Anteile an cyclischem Trimethylopropan-formal an, während die schwerer als Trimethylopropan flüchtigen Nebenprodukte im Sumpf verbleiben. Es kann die Vakuumdestillationsanlage des Hauptverfahrens zur Trimethylopropan-Herstellung genutzt werden, wobei das neutralisierte Reaktionsgemisch beziehungsweise ein aus dem neutralisierten Reaktionsgemisch abdestilliertes Konzentrat an Trimethylopropan und cyclischem Trimethylopropan-formal dem Roh-Trimethylopropan vor der Vakuumdestillation zugemischt wird. Das Trimethylopropan fällt dann mit dem gereinigten Trimethylopropan des Hauptverfahrens an, und das cyclische Trimethylopropan-formal mit der Fraktion der leichter als Trimethylopropan flüchtigen Nebenprodukte. Das cyclische Trimethylopropan-formal kann in einer weiteren technologischen Stufe ebenfalls zu Trimethylopropan umgewandelt werden. Es war nicht vorauszusehen, daß durch Spaltung mit konzentrierten Säuren aus dem in der genannten Fraktion enthaltenen linearen Bis-trimethylopropan-formal und anderen schwerer als Trimethylopropan flüchtigen Formalen mit hoher Ausbeute Trimethylopropan gewonnen werden kann, und daß die Gewinnung des Zielproduktes aus dem behandelten Reaktionsgemisch unter bestimmten Bedingungen bei nur minimalen Ausbeuteverlusten vorstatten geht. Durch das erfindungsgemäße Verfahren der Gewinnung von zusätzlichem Trimethylopropan aus schwerer als Trimethylopropan flüchtigen Nebenprodukten der Trimethylopropan-Herstellung kann die Gesamtausbeute an Trimethylopropan bei Nutzung des durch Spaltung erzeugten Trimethylopropan um ca. 2 bis 4%, und durch zusätzliche Umwandlung des durch Spaltung entstandenen cyclischen Trimethylopropan-formals zu Trimethylopropan um ca. 5 bis 10% erhöht werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Die zu behandelnde Fraktion der schwerer als Trimethylopropan flüchtigen Nebenprodukte besitzt eine Zusammensetzung gemäß Tabelle, Spalte 1. 95 kg/h dieses Produktes, das als Nebenprodukt bei der Vakuumdestillation von Roh-Trimethylopropan anfiel, wurden auf ein Temperaturniveau von 393 K gebracht, mit 5 kg/h konzentrierter Schwefelsäure (Säuregehalt 0,96 kg/kg) vermischt, wobei die Temperatur auf 403 K anstieg, und in einen kontinuierlichen Rührreaktor eingeleitet. Bei einer Temperatur von 403 K und einer mittleren Verweilzeit von 0,2 h wurden das lineare Bis-trimethylopropan-formal sowie andere Formale gespalten. Während der Spaltung entstanden 0,2 kg/h gasförmige Spaltprodukte. Das behandelte Reaktionsgemisch wurde mit 3,8 kg/h Calciumhydroxid neutralisiert und wies danach eine Zusammensetzung gemäß Tabelle, Spalte 2, auf.

Es wurde in einem Rotationsdünnschichtverdampfer eingeleitet, um die Spaltprodukte abzutrennen. Bei einem Druck von 1 kPa und einer Temperatur des Heizmediums von 523 K fielen 50 kg/h Destillat mit einer Zusammensetzung entsprechend Tabelle, Spalte 3, an. Dieses Destillat wurde in die Vakuumdestillationsanlage des Hauptverfahrens zur Trimethylopropan-Herstellung eingeleitet. Mit dem gereinigten Trimethylopropan des Hauptverfahrens fielen 23,5 kg/h Rein-Trimethylopropan aus der obengenannten behandelten Nebenproduktfraktion an. 20,0 kg/h des erzeugten cyclischen Trimethylopropan-formals wurden zusätzlich in der Fraktion der leichter als Trimethylopropan flüchtigen Nebenprodukte des Hauptverfahrens gefunden. Die trimethylopropanformalhaltige Nebenproduktfraktion kann in einer weiteren technologischen Stufe ebenfalls zu Trimethylopropan umgewandelt werden.

Beispiel 2

95 kg/h des in Beispiel 1 genannten Einsatzproduktes wurden auf ein Temperaturniveau von 433 K gebracht, mit 5 kg/h konzentrierter Phosphorsäure (Säuregehalt 0,85 kg/g) vermischt und in einen kontinuierlichen Rührreaktor eingeleitet. Bei einer Temperatur von 433 K und einer mittleren Verweilzeit von 3 h wurden das lineare Bis-trimethylopropan-formal sowie andere Formale gespalten. Während der Spaltung entstanden 2 kg/h gasförmige Spaltprodukte. Das behandelte Reaktionsgemisch wurde mit 4,8 kg/h Calciumhydroxid neutralisiert und wies danach eine Zusammensetzung gemäß Tabelle, Spalte 4, auf. Es wurde in einem Rotationsdünnschichtverdampfer eingeleitet, und bei einem Druck von 1 kPa und einer Temperatur des Heizmediums von 250°C fielen 45,4 kg/h Destillat mit einer Zusammensetzung entsprechend Tabelle, Spalte 5, an. Das Destillat wurde wie im Beispiel 1 weiter aufgearbeitet. Es konnten zusätzlich 22,7 kg/h Rein-Trimethylopropan gewonnen werden. In der Fraktion der leichter als Trimethylopropan flüchtigen Nebenprodukte fielen zusätzlich 17,0 kg/h cyclisches Trimethylopropan-formal an, das in einer zusätzlichen technologischen Stufe ebenfalls zu Trimethylopropan umgewandelt werden kann.

Zusammensetzung (kg/kg)

Komponente	schwerer als Trimethylolpropan flüchtige Nebenproduktfraktion	Reaktionsgem. nach Spaltung u. Neutralisation Beisp. 1	Destillat-Rotations-dünnsschicht-verdampfer Beisp. 1	Reaktionsgem. nach Spaltung u. Neutralisation Beisp. 2	Destillat-Rotations-dünnsschicht-verdampfer Beisp. 2
cyclisches Trimethylolpropan-formal	—	0,21	0,42	0,18	0,39
Trimethylolpropan	0,10	0,25	0,48	0,24	0,51
lineares Bis-trimethylolpropan-formal	0,30	< 0,01	—	< 0,01	—
sonstige schwerer als Trimethylolpropan flüchtige organische Verbindungen	0,595	0,47	0,10	0,51	0,10
Kalziumverbindungen	0,005	0,07	—	0,07	—